

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127699

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 53/00

C08K 5/00

C08L 23/16

(21)Application number : 07-242479

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 28.08.1995

(72)Inventor : FUKAHORI YOSHIHIDE

MATSUSE TAKAHIRO

MASHITA SHIGEHICO

TOYOSAWA SHINICHI

(30)Priority

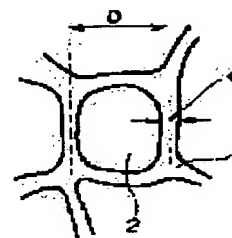
Priority number : 06239617 Priority date : 07.09.1994 Priority country : JP

## (54) RUBBER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition which is useful as a cushioning material because large amounts of low molecular materials can be formulated to this composition and their retention is good and the elasticity can be controlled down to the extremely low range.

CONSTITUTION: (A) A polymer network structure is obtained by mixing (AI) a thermoplastic block copolymer having one or two crystalline ethylene blocks(CEB) on one or both chain ends with (AII) a low molecular material and holds the component AII between the skeletons of the three-dimensional continuous network made of AI. Then, (A) the polymer network structure is mixed with (B) a rubber material such as an ethylene-propylene rubber to give this rubber composition. AI is preferably prepared by bonding 5-70wt.% of CEB melting higher than 40° C to one or both chain ends of an amorphous polymer such as amorphous ethylene-butylene copolymer or an (amorphous ethylene-butylene)-(amorphous styrene) block copolymer, and the mixing weight ratio of A/B is preferably 0.4-4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

02.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USP)

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The rubber constituent characterized by coming to mix the macromolecule network structure object with which this low-molecular ingredient was held between the three-dimensions continuation reticulated frames which mix the thermoplastic block copolymer and low-molecular ingredient which have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends, are obtained, and consist of the above-mentioned thermoplastic block copolymer, and (B) rubber ingredient.

[Claim 2] The rubber constituent according to claim 1 with which a crystalline ethylene block is connected with the piece end or both ends of the amorphous polymer section for a thermoplastic block copolymer.

[Claim 3] The rubber constituent according to claim 2 whose amorphous polymer section is an amorphous ethylene-butylene copolymer or the block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene.

[Claim 4] Claim 1 whose melting point of 5 - 70 % of the weight and this crystallinity ethylene block section the content of the crystalline ethylene block in a thermoplastic block copolymer is 40 degrees C or more thru/or the rubber constituent of a publication of three given in any 1 term.

[Claim 5] Claim 1 whose rubber ingredient is ethylene-propylene system rubber thru/or the rubber constituent of four given in any 1 term.

[Claim 6] (A) Claim 1 whose weight ratio [ of a component and the (B) component ] (A)/(B) is 0.4-4 thru/or the rubber constituent of 5 given in any 1 term.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the rubber constituent of the low elasticity which contains a low-molecular ingredient with uniformly and sufficient holdout.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) which blended the third component with ethylene-propylene rubber (EPR) or EPR is widely used for the application of the object for cars, building-materials relation, an electric wire, a cable, etc.

[0003] By the way, although mixing a low-molecular ingredient so much in order for an elastic modulus to raise lowering and impact absorbing power as for conventional EPR and conventional EPDM may be performed, the ethylene-propylene rubber constituent which mixed the low-molecular ingredient so much was not able to obtain the thing of the low elastic modulus which a low-molecular ingredient tends to carry out bleeding since the holdout of a low-molecular ingredient is weak, and is made into the object for this reason the top where it is difficult to make homogeneity distribute a low-molecular ingredient.

[0004] This invention aims at it having been made in view of the above-mentioned situation, and a low-molecular ingredient distributing to homogeneity, and holding a low-molecular ingredient good, and the bleeding of a low-molecular ingredient offering the rubber constituent of few low elastics modulus as much as possible.

[0005]

[Means for Solving the Problem and its Function] the thermoplastic block copolymer which has a crystalline ethylene block in a piece end or both ends first as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned object -- as this thermoplastic block copolymer preferably It has a crystalline ethylene block in the piece end or both ends of the amorphous polymer section of an amorphous ethylene-butylene copolymer. The content of a crystalline ethylene block uses that whose melting point is 40 degrees C or more at 5 - 70 % of the weight. The macromolecule network structure object with which this low-molecular ingredient was held between the three-dimensions continuation reticulated frames which mixed this thermoplastic block copolymer and a low-molecular ingredient so that this thermoplastic block copolymer might serve as 5 - 30% of the weight of a content, and were formed with this copolymer is acquired. Subsequently, the rubber constituent obtained by mixing this macromolecule network structure object and a rubber ingredient For example, even if high combination of the low-molecular ingredient is carried out with about 50% of the weight of the whole constituent, a low-molecular ingredient distributes in a constituent

to homogeneity, and moreover bleeding is hardly carried out, but it finds out that it is a low elastic modulus very much for this reason, and comes to make this invention.

[0006] Therefore, this invention mixes the thermoplastic block copolymer and low-molecular ingredient which have a crystalline ethylene block in (A) piece end or both ends, and is obtained, and the rubber constituent characterized by coming to mix the macromolecule network structure object with which this low-molecular ingredient was held between the three-dimensions continuation reticulated frames which consist of the above-mentioned thermoplastic block copolymer, and (B) rubber ingredient is offered.

[0007] If it explains in more detail about this invention hereafter, (A) macromolecule network structure object and (B) rubber ingredient will be mixed, and the rubber constituent of this invention will become, as mentioned above.

[0008] This giant-molecule network structure object is constituted by the thermoplastic block copolymer with which the three-dimensions continuation reticulated frame object which has internal free passage space has a crystalline ethylene block at the end, and a low-molecular ingredient is held between this frame.

[0009] This thermoplastic block copolymer needs to have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends. If there is no crystalline ethylene block in an end, three-dimensions reticulated skeletal structure concerning this invention is not formed, but it becomes what cannot carry out configuration maintenance, and the object of this invention cannot be attained. Moreover, as for parts other than this crystalline ethylene block, it is desirable that it is an amorphous polymer, and an amorphous ethylene-butylene copolymer or its block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene is desirable as a polymer of this amorphous part. in addition, the polymerization degree of a thermoplastic block copolymer -- number average molecular weight -- 5000-700000 -- the thing of the range of 80000-500000 is preferably desirable.

[0010] Moreover, 5 - 70% of the weight of the range is desirable still more desirable, and the content of the crystalline ethylene block in a thermoplastic block copolymer is 10 - 60% of the weight of the range most preferably seven to 65% of the weight. Furthermore, as for the melting point ( $T_m$ ) of the crystalline ethylene block section showing the block nature of ethylene, it is desirable to make preferably 40 degrees C or more 60 degrees C or more into 70 degrees C or more still more preferably with a differential scanning calorimetry (DSC).

[0011] As a concrete commercial item of the thermoplastic block copolymer which has such a property, die NARON E6100P of Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. and E4600P grade can be mentioned.

[0012] Furthermore, as for the thermoplastic block copolymer concerning this invention, it is also effective to attach hydrophilic groups, such as a hydroxyl group, and lipophilic groups, such as a nitro group, to denaturalize, and to change the property depending on an application.

[0013] In this invention, it may mix with the above-mentioned thermoplastic block copolymer, and polymers other than the above-mentioned thermoplastic block copolymer may be used. In addition, as such a polymer For example, the polyethylene and the ethylene-styrene random copolymer which are obtained by carrying out hydrogenation of the block copolymer of polybutadiene and a butadiene-styrene random copolymer, The block copolymer of the polyethylene and polystyrene which are obtained by carrying out hydrogenation of the block copolymer of polybutadiene and polystyrene or the block copolymer of polybutadiene and polystyrene etc. can be mentioned. It can be preferably used in 20 - 80% of the weight of the range ten to 90% of the weight to the above-mentioned thermoplastic block copolymer.

[0014] The three-dimensions continuation reticulated frame which consists of such thermoplastic block copolymers has a microstructure as shown in drawing 1. In addition, in drawing 1, the three-dimensions continuation reticulated frame which 1 becomes from the above-mentioned thermoplastic block copolymer, and 2 are internal free passage space, and the low-molecular ingredient later mentioned in this internal free passage space 2 is held. Here, that whose range is 2-50 micrometers is preferably desirable [ the pitch diameter d of a frame 1 / the range of 1-7 micrometers, and the pitch diameter D of a cel ] in drawing 1 preferably 80 micrometers or less 10 micrometers or less.

[0015] On the other hand as a low-molecular ingredient held in the above-mentioned internal free passage space, a solid-state or a liquid is sufficient, and various things are usable according to an application. If a low-molecular ingredient is an organic material, the number average molecular weight is less than 20000, and what is 10000 or less and further 5000 or less preferably is good. The following can be illustrated although there is especially no limit as a low-molecular ingredient.

**\*\* Softener** : various objects for rubber, such as a straight-mineral-oil system, a vegetable oil system, and a synthetic system, or the softener for resin. As a straight-mineral-oil system, it is process oil, such as an aroma tick system, a naphthene, and paraffin series, etc. As vegetable oil, they are castor oil, cotton seed oil, linseed oil, oleum rapae, soybean oil, palm oil, coconut oil, peanut oil, haze wax, pineapple oil, olive oil, etc.

**\*\* Plasticizer** : plasticizers for NBR, such as various ester system plasticizers, such as phthalic ester, phthalic-acid \*\* machine ester, an aliphatic series dibasic acid ester, glycol ester, fatty acid ester, phosphoric ester, and stearic acid ester, an epoxy system plasticizer, the other plasticizers for plastics or a phthalate system, a horse mackerel peat system, a sebacate system, a phosphate system, a polyether system, and a polyester system.

**\*\* Tackifier** : various tackifiers, such as cumarone resin, cumarone-indene resin, phenol terpin resin, a petroleum system hydrocarbon, and a rosin derivative (tackifier).

**\*\* Oligomer** : various oligomer, such as crown ether, fluorine-containing oligomer, polybutene, xylene resin, chlorinated rubber, polyethylene wax, petroleum resin, rosin spar varnish, polyalkylene glycol diacrylate, liquid rubber (polybutadiene, styrene-butadiene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, polychloroprene, etc.), silicone system oligomer, and a Polly alpha-olefin.

**\*\* Lubricant** : various lubricant, such as alcoholic system lubricant, such as fatty-acid amide system lubricant, such as fatty-acid system lubricant, such as hydrocarbon system lubricant, such as paraffin and a wax, a higher fatty acid, and hydroxy fatty acid, a fatty-acid amide, and an alkylene screw fatty-acid amide, fatty-acid lower alcohol ester, fatty-acid polyhydric-alcohol ester, fatty alcohol, polyhydric alcohol, polyglycol, and poly glycerol, metallic soap, and mixed stock lubricant.

[0016] In addition, the silicone oil of a latex, an emulsion, liquid crystal, a bitumen constituent, clay, natural starch, sugar, and also an inorganic system, FOSUFAZEN, etc. can be used. Furthermore, organic solvents, such as dairy products, such as animal oil, such as beef tallow oil, lard, and horse oil, \*\*\*\*, fish oil, honey, fruit juice, chocolate, and yogurt, a hydrocarbon system, a halogenated hydrocarbon system, an alcoholic system, a phenol system, an ether system, an acetal system, a ketone system fatty-acid system, an ester system, a nitride system, and a sulfur compound system, or various drug effect components, a soil conditioner, fertilizer, petroleum, water, a water solution, etc. can be used.

[0017] Furthermore, in this invention, the still more nearly following bulking agents may be

blended if needed in addition to the ingredient mentioned above. That is, scale-like inorganic bulking agents, such as clay, diatomaceous earth, carbon black, a silica, talc, a barium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a metallic oxide, a mica, graphite, and an aluminum hydroxide, various kinds of metal powders, chipping, glass powder, ceramic powder, granular thru/or granular thru/or natural or artificial staple fibers of a powdered solid-state bulking agent and other various kinds, such as a powder polymer, continuous glass fibers (for example, straw, hair, glass fiber, a metal fiber, various kinds of other polymer fibers, etc.), etc. can be blended.

[0018] Although the low-molecular ingredient is held between the three-dimensions continuation reticulated frames which consisted of thermoplastic block copolymers (inside of internal free passage space) as mentioned above, as for the giant-molecule network structure object of this invention, it is desirable to form a three-dimensions continuation reticulated frame with the thermoplastic, little possible block copolymer in this case.

[0019] When the amount of A and a low-molecular ingredient is set to B for the amount of the thermoplastic block copolymer which constitutes a three-dimensions continuation reticulated frame here, it is desirable for the weight fraction  $[(A/(A+B)) \times 100]$  of a thermoplastic block copolymer to be 7 - 25% preferably 5 to 30%.

[0020] The giant-molecule network structure object concerning this invention can obtain other components if needed [ the thermoplastic block copolymer, the low-molecular ingredient, and if needed ] for the specified quantity which were mentioned above by mixing on the mixed conditions in which this thermoplastic block copolymer can form three-dimensions continuation reticulated skeletal structure.

[0021] Specifically, 300 or more rpm of things which 500 or more rpm mixes as 1000 or more rpm still more preferably is preferably recommended in an agitating speed using high-speed agitators, such as a high shearing-die mixer. When not agitating at a high speed, in having mixed with the low speed using the roll, the rotor mold mixer, and the cylinder mold mixer, it is difficult to acquire the uniform three-dimensions continuation reticulated skeletal structure of the thermoplastic block copolymer made into the object. Moreover, mixed temperature has the preferably desirable range of 100-180 degrees C 90-200 degrees C, and about 10 - 90 minutes of mixing time are preferably good for 5 to 120 minutes.

[0022] Thus, the giant-molecule network structure object acquired has the structure where the low-molecular ingredient mentioned above between the three-dimensions continuation reticulated frames of the thermoplastic block copolymer with which the mesh was got blocked (inside of internal free passage space) was held.

[0023] Although usual rubber, such as natural rubber, and SBR, BR, IR, CR, IIR, NBR, can be mentioned as a rubber ingredient which is one component of the rubber constituent of this invention, ethylene-propylene system rubber, such as EPR and EPDM, can be used suitably especially. As EPR, an ethylene content preferably 60% of the weight or more In addition, 65 % of the weight or more, Furthermore, it is 70 % of the weight or more preferably, and that the upper limit of whose is especially 90 % of the weight 95% of the weight is desirable, and degree of crystallinity is 8% or more still more preferably 5% or more preferably 3% or more. The melting point ( $T_m$ ) of the polyethylene section which especially the upper limit is 50%, and expresses the block nature of ethylene further with a differential scanning calorimetry (DSC) 60% 25 degrees C or more, It is 35 degrees C or more still more preferably, and 30 degrees C or more of things which the number average molecular weight of EPR does to 40000 or more more preferably 30000 or more 20000 or more are preferably good. Moreover, 1, 5-hexadiene, 1, 4-hexadiene, a

dicyclopentadiene, ethylidene norbornene, etc. are mentioned as a copolymerization component of the third component of EPDM. In this case, the thing of the whole EPDM for which the content of the third component is preferably made into 2 – 10 % of the weight one to 15% of the weight is desirable.

[0024] It can be desirable, it can be good 0.35–6, and to consider as the range of 0.4–4 still more preferably, and, thereby, as for the mixing ratio of the macromolecule network structure object of the (A) component, and the rubber of the (B) component mentioned above, the weight ratio of (A)/(B) can control an elastic modulus in 0.3–8, and the large range. (A) By spoiling the function as rubber of the rubber constituent which will be obtained if the ratio of the macromolecule network structure object of a component is too high, on the other hand, if too low, the rubber constituent of the low elastic modulus made into the object may not be obtained.

[0025] (A) Especially the mixed approach of a component and the (B) component is not restricted, for example, can be easily blended with a common roll, a kneader, a mixer, a Banbury mixer, etc. In this case, the range of 40–100 degrees C can be adopted for mixed temperature, and mixing time can adopt preferably 30–120 degrees C of conditions for 2 – 30 minutes for 1 to 40 minutes.

[0026] Moreover, the still more nearly following bulking agents may be blended with the rubber constituent of this invention if needed in addition to it in the case of mixing in addition to the (A) component and the (B) component. That is, scale-like inorganic bulking agents, such as clay, diatomaceous earth, carbon black, a silica, talc, a barium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a metallic oxide, a mica, graphite, and an aluminum hydroxide, various kinds of metal powders, chipping, glass powder, ceramic powder, granular thru/or granular thru/or natural or artificial staple fibers of a powdered solid-state bulking agent and other various kinds, such as a powder polymer, continuous glass fibers (for example, straw, hair, glass fiber, a metal fiber, various kinds of other polymer fibers, etc.), etc. can be blended.

[0027] Since the rubber constituent of this invention can hold a low-molecular ingredient like a lot of liquids, it can control an elastic modulus to the very low range. For this reason, offer of the goods in fields, such as a broad industrial field especially household electric appliances, sporting goods, an industrial device, a precision mechanical equipment, a transport-airplane machine, a building, engineering works, medical care, and leisure, is possible for this constituent. For example, buffer members, such as supporter material, such as holddown members, such as a sealant, packing, a gasket, and a grommet, mounting, an electrode holder, and an insulator, a stopper, a cushion, and a bumper, are mentioned as vibration control, damping, and shock absorbing material. Furthermore, it is suitably used as an impact absorber as sporting goods, such as grab, a mitt, a golf club, and a tennis racket, the object for shoes insoles, various toys, audio equipment, an electron and an electrical machinery and apparatus or a bed, a chair especially the medical-application bed that continues the position same for a long time, the bed for – cosmetics for hairdressing, the chair for playgoing, and a charge of car lumber that receives an oscillation further.

[0028] Moreover, it can use also for medical equipment, such as an artificial leg, an artificial limb, a robot, electrode material for electrocardiogram measurement, and low frequency therapy dexterous electrode material. Furthermore, it can use for the tire for ball races etc. as super-low degree-of-hardness rubber at OA machine dexterity, quake-absorbing rubber, a rubber vibration insulator, and a pan. In addition, it can use also for various kinds of molding materials as low degree-of-hardness plastics. Furthermore, since control of bleedoff to the exterior of a low-molecular ingredient is possible, it is used also for the various



sustained-release ingredients using bleedoff nature, such as an aromatic, a medical-application agent, and functional material. especially -- OA equipment and cash Consumer Transaction Facility (ATM), such as a paper (thin nerve-like objects other than paper are included) delivery rubber covered roll, for example, a copying machine, and a printer, a money-changing machine, and counting -- it is suitable for various delivery rolls, such as a machine, an automatic vending machine, and a cash dispenser (CD).

[0029]

[Effect of the Invention] While the rubber constituent of this invention can blend a low-molecular-weight ingredient so much, and since the holdout of a low-molecular-weight ingredient is good, it can control an elastic modulus to the very low range, and can apply it to the various fields using a low elastic modulus.

[0030]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0031] the macromolecule network structure object was created by the presentation shown in examples 1-3 and the [example of comparison] table 1, and combination, it mixed with the mixing ratio which shows the rubber which shows only a low-molecular-weight ingredient the example of a comparison -- in this and this table in this table, and the rubber constituent was obtained.

[0032]

[A table 1]

		実 施 例		
		1	2	3
高 分 子 網 状 構 造 体	数 平 均 分 子 量	$1.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$
	分 子 構 造	A	A	B
	結晶エチレン 含有量 (%)	15	15	30
	Tm (°C)	100	100	100
	低 分 子 材 料	(1)	(2)	(3)
	高 分 子 / 低 分 子 の 重 量 比	15	15	15
ゴ ム		NR RSS # 3	EPDM (1)	EPDM (2)
高 分 子 網 状 構 造 体 / ゴ ム の 重 量 比		1/1	2/1	1/1

(Note)

\* Molecular structure A : the thermoplastic block copolymer which the crystalline ethylene block connected with the piece end of the block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene.

B: The thermoplastic block copolymer which the crystalline ethylene block connected with the both ends of an amorphous ethylene-butylene copolymer.

\* low-molecular ingredient (1):polyisobutylene (2):paraffin oil (3):naphthene oil \* -- EP33 made from rubber EPDM(1):Nordell 1040EPDM(2):JSR [0033] It was vulcanized rubber with very few blot broths while the rubber constituent obtained in the example had good workability.

[0034] On the other hand, its blot broth was very large while the rubber constituent obtained in

the example of a comparison had poor workability.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the structure of the macromolecule network structure object concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Three-Dimensions Continuation Network Structure

2 Internal Free Passage Space

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

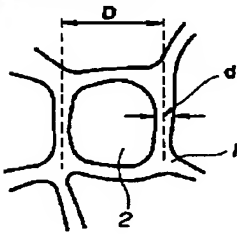
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127699

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/00	L L X			
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 23/16	L C Y			

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-242479

(22) 出願日 平成7年(1995)8月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-239617

(32) 優先日 平6(1994)9月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 深堀 美英

東京都八王子市散田町2-9-7

(72) 発明者 松瀬 貴裕

東京都小平市小川東町3-3-5-209

(72) 発明者 眞下 成彦

東京都小平市小川東町3-2-6-506

(72) 発明者 豊澤 真一

埼玉県所沢市荒幡1407-15

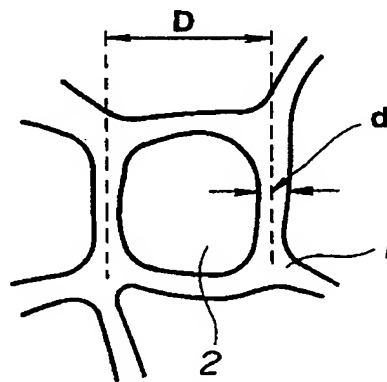
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体と、(B) ゴム材料とを混合してなることを特徴とするゴム組成物。

【効果】 本発明のゴム組成物は、低分子量材料を多量に配合できると共に、かつ低分子量材料の保持性が良好であるため、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができ、低弾性率を利用した各種分野に应用が可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体と、(B) ゴム材料とを混合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 熱可塑性ブロック共重合体が、非晶質ポリマー部の片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックが連結されたものである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 非晶質ポリマー部が非晶質エチレン-ブチレン共重合体又は非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体である請求項2記載のゴム組成物。

【請求項4】 熱可塑性ブロック共重合体における結晶性エチレンブロックの含有率が5～70重量%、かつ該結晶性エチレンブロック部の融点が40℃以上である請求項1乃至3のいずれか1項記載の記載のゴム組成物。

【請求項5】 ゴム材料がエチレン-プロピレン系ゴムである請求項1乃至4のいずれか1項記載のゴム組成物。

【請求項6】 (A) 成分と(B)成分との重量比(A)/(B)が、0.4～4である請求項1乃至5のいずれか1項記載のゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低分子材料を均一にかつ保持性よく含有する低弾性のゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、エチレン-プロピレンゴム(EPR)やEPRに第三成分を配合したエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)は、車両用、建材関係、電線、ケーブル等の用途に広く用いられている。

【0003】ところで、従来のEPRやEPDMは、弾性率を下げ、衝撃吸収能を向上させる目的で低分子材料を多量に混合することが行われる場合があるが、低分子材料を多量に混合したエチレン-プロピレンゴム組成物は、低分子材料を均一に分散させることが困難である上、低分子材料の保持性が弱いので低分子材料がブリードし易く、このため目的とする低弾性率のものを得ることはできなかった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低分子材料が均一に分散し、かつ低分子材料を良好に保持して低分子材料のブリードが可及的に少ない低弾性率のゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、まず、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱

可塑性ブロック共重合体、好ましくはこの熱可塑性ブロック共重合体として、非晶質エチレン-ブチレン共重合体の非晶質ポリマー部の片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有し、結晶性エチレンブロックの含有率が5～70重量%で融点が40℃以上であるものを用い、この熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを該熱可塑性ブロック共重合体が5～30重量%の含有量となるように混合して該共重合体で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体とゴム材料とを混合することにより、得られたゴム組成物は、例えば低分子材料が組成物全体の50重量%程度と高配合されていても、低分子材料が均一に組成物中に分散し、しかもほとんどブリードせず、このため極めて低弾性率であることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】従って、本発明は、(A)片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体と、(B)ゴム材料とを混合してなることを特徴とするゴム組成物を提供する。

【0007】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明のゴム組成物は、上述したように(A)高分子網状構造体と、(B)ゴム材料とを混合してなるものである。

【0008】この高分子網状構造体は、内部連通空間を有する三次元連続網状骨格体が結晶性エチレンブロックを末端に有する熱可塑性ブロック共重合体により構成され、この骨格間に低分子材料が保持されたものである。

【0009】かかる熱可塑性ブロック共重合体は、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する必要がある。結晶性エチレンブロックが末端にないと、本発明にかかる三次元網状骨格構造を形成せず、形状保持できないものとなり、本発明の目的を達成できない。また、この結晶性エチレンブロック以外の部分は非結晶ポリマーであることが望ましく、この非晶質部分の重合体としては、非晶質エチレン-ブチレン共重合体又は非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体が好ましい。なお、熱可塑性ブロック共重合体の重合度は、数平均分子量が5000～700000、好ましくは80000～500000の範囲のものが望ましい。

【0010】また、熱可塑性ブロック共重合体中における結晶性エチレンブロックの含有量は、5～70重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは7～65重量%、最も好ましくは10～60重量%の範囲である。更に、エチレンのブロック性を表す結晶性エチレンブロック部の融点(Tm)は、示差走査熱量測定法(DSC)で40℃以上、好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃

以上とすることが望ましい。

【0011】このような特性を有する熱可塑性ブロック共重合体の具体的な市販品として、日本合成ゴム株式会社のダイナロンE6100P、E4600P等を挙げることができる。

【0012】更に、本発明にかかる熱可塑性ブロック共重合体は、例えば水酸基などの親水基や、ニトロ基等の親油基をつけて変性し、その特性を変えることも用途によっては有効である。

【0013】なお、本発明においては、上記熱可塑性ブロック共重合体以外の重合体を上記熱可塑性ブロック共重合体と混合して用いてもよく、このような重合体としては、例えば、ポリブタジエンとブタジエン-スチレンランダム共重合体とのブロック共重合体を水添して得られるポリエチレンとエチレン-スチレンランダム共重合体、ポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体、或いはポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体を水添して得られるポリエチレンとポリスチレンとのブロック共重合体等を挙げることができ、上記熱可塑性ブロック共重合体に対して10~90重量%、好ましくは20~80重量%の範囲で使用することができる。

【0014】このような熱可塑性ブロック共重合体から構成される三次元連続網状骨格は、図1に示すようなマイクロ構造を有する。なお、図1において、1は上記熱可塑性ブロック共重合体からなる三次元連続網状骨格、2は内部連通空間であり、この内部連通空間2内に後述する低分子材料が保持される。ここで、図1において、骨格1の平均径dは10 $\mu$ m以下、好ましくは1~7 $\mu$ mの範囲、またセルの平均径Dは80 $\mu$ m以下、好ましくは2~50 $\mu$ mの範囲であるものが望ましい。

【0015】一方、上記内部連通空間内に保持される低分子材料としては、固体でも液体でもよく、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は20000未満であり、好ましくは10000以下、更に5000以下であるものがよい。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

①軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系などの各種ゴム用、或いは樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油など。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、菜種油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、バインオイル、オリーブ油など。

②可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、その他プラスチック用可塑剤、又はフタレート系、アジベート系、セバケート系、フوسفエート系、ポリエーテル系、ポ

リエステル系などのNBR用可塑剤。

③粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノールテルピン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイヤー）。

④オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ポリクロロブレン等）、シリコン系オリゴマー、ポリ- $\alpha$ -オレフィン等の各種オリゴマー。

⑤滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹸、混合系滑剤等の各種滑剤。

【0016】その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコンオイル、フォスファゼン等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルトなどの乳製品、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、あるいは種々の薬効成分、土壌改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液なども用いることができる。

【0017】更に、本発明においては、上述した材料以外に、必要に応じて更に、次のような充填剤を配合してもよい。即ち、クレー、珪藻土、カーボンブラック、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填剤、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミック粉、粒状乃至粉末ポリマー等の粒状乃至粉末状固体充填剤、その他各種の天然又は人工の短繊維、長繊維（例えば、わら、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等）などを配合することができる。

【0018】本発明の高分子網状構造体は、上述したように熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に低分子材料が保持されているものであるが、この場合、できる限り少量の熱可塑性ブロック共重合体によって三次元連続網状骨格を形成することが望ましい。

【0019】ここで、三次元連続網状骨格を構成する熱可塑性ブロック共重合体の量をA、低分子材料の量をBとしたとき、熱可塑性ブロック共重合体の重量分率

$\left[ \left\{ A / (A+B) \times 100 \right\} \right]$  が、5~30%、好ましくは7~25%であることが望ましい。

【0020】本発明にかかる高分子網状構造体は、上述した所定量の熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料及び必要に応じてその他の成分を、該熱可塑性ブロック共重合体が三次元連続網状骨格構造を形成しうる混合条件にて混合することにより得ることができる。

【0021】具体的には、高剪断型混合機などの高速攪拌機を用い、攪拌速度を300rpm以上、好ましくは500rpm以上、更に好ましくは1000rpm以上として混合することが推奨される。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合したのでは、目的とする熱可塑性ブロック共重合体の均一な三次元連続網状骨格構造を得ることは困難である。また、混合温度は90~200℃、好ましくは100~180℃の範囲が望ましく、混合時間は5~120分、好ましくは10~90分程度がよい。

【0022】このようにして得られる高分子網状構造体は、網目の詰まった熱可塑性ブロック共重合体の三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に上述した低分子材料が保持された構造を有するものである。

【0023】本発明のゴム組成物の一方の成分であるゴム材料としては、天然ゴム、SBR、BR、IR、CR、IIR、NBR等の通常のゴムを挙げることができるが、中でもEPR、EPDM等のエチレン-プロピレン系ゴムを好適に用いることができる。なお、EPRとしては、エチレン含有量が60重量%以上、好ましくは65重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であり、その上限が95重量%、特に90重量%であるものが好ましく、また結晶化度が3%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは8%以上で、その上限は60%、特に50%であり、更にエチレンのブロック性を表すポリエチレン部の融点（ $T_m$ ）が示差走査熱量測定法（DSC）で25℃以上、好ましくは30℃以上、更に好ましくは35℃以上であり、EPRの数平均分子量が20000以上、好ましくは30000以上、より好ましくは40000以上とすることがよい。また、EPDMの第三成分の共重合成分として、例えば1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデン-ノルボルネン等が挙げられる。この場合、第三成分の含有量はEPDM全体の1~15重量%、好ましくは2~10重量%とすることが望ましい。

【0024】上述した（A）成分の高分子網状構造体と（B）成分のゴムの混合比は、（A）／（B）の重量比が0.3~8、好ましくは0.35~6、更に好ましくは0.4~4の範囲とすることがよく、これにより広い範囲で弾性率をコントロールすることができる。（A）成分の高分子網状構造体の比率が高すぎると、得られるゴム組成物のゴムとしての機能が損なわれる場合があ

り、一方、低すぎると目的とする低弾性率のゴム組成物が得られない場合がある。

【0025】（A）成分と（B）成分の混合方法は、特に制限されず、例えば一般のロール、ニーダー、ミキサー、パンバリーミキサー等で容易にブレンドすることができる。この場合、混合の温度は、30~120℃、好ましくは40~100℃の範囲、混合時間は1~40分、好ましくは2~30分の条件を採用することができる。

【0026】また、本発明のゴム組成物には、（A）成分と（B）成分以外に、混合の際に、必要に応じてそれ以外に、更に、次のような充填剤を配合してもよい。即ち、クレイ、珪藻土、カーボンブラック、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填剤、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミック粉、粒状乃至粉末ポリマー等の粒状乃至粉末状固体充填剤、その他各種の天然又は人工の短繊維、長繊維（例えば、わら、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等）などを配合することができる。

【0027】本発明のゴム組成物は、多量の液体のような低分子材料を保持することが可能であるため弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができる。このため本組成物は幅広い産業分野、特に家電、スポーツ用品、産業機器、精密機器、輸送機器、建築、土木、医療、レジャー等の分野における商品の提供が可能である。例えば、防振・制振・緩衝材として、シール材、バッキング、ガスケット、グロメット等の固定部材、マウント、ホルダー、インシュレーター等の支持部材、ストッパー、クッション、バンパー等の緩衝部材が挙げられる。更に、衝撃吸収材としてグラブ、ミット、ゴルフクラブ、テニスラケット等のスポーツ用品、靴中底用、各種玩具、オーディオ機器、電子・電気機器、あるいはベッド、椅子、特に長時間同じ姿勢を続ける医療用ベッド、理容用・美容用ベッド、観劇用椅子、さらには振動を受ける車両用材料として好適に用いられる。

【0028】また、義足、義手、ロボット、心電図測定用電極材、低周波治療器用電極材などの医療機器にも用いることができる。更に、超低硬度ゴムとしてOA機器用、免震ゴム、防振ゴム、さらにはレース用タイヤなどにも用いることができる。その他、低硬度プラスチックとして各種の成形材料にも用いることができる。更に、低分子材料の外部への放出のコントロールが可能であるため、芳香剤、医療用剤、機能材などの放出性を利用した各種徐放性材料にも用いられる。特に、紙（紙以外の薄葉体状物を含む）送りゴムロール、例えば複写機、プリンター等のOA機器や現金自動取引装置（ATM）、両替機、計数機、自動販売機、キャッシュディスペンサー（CD）等の各種送りロールに適している。



【0029】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は、低分子量材料を多量に配合できると共に、かつ低分子量材料の保持性が良好であるため、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができ、低弾性率を利用した各種分野に応用が可能である。

【0030】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体\*

的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0031】【実施例1～3、比較例】表1に示した組成、配合で高分子網状構造体を作成し（比較例は低分子量材料のみ）、これと同表に示すゴムを同表に示す混合比で混合して、ゴム組成物を得た。

【0032】

【表1】

		実 施 例		
		1	2	3
高 分 子 網 状 構 造 体	数 平 均 分 子 量	$1.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$
	分 子 構 造	A	A	B
	結 晶 エ チ レ ン ( % )	15	15	30
	T <sub>m</sub> (°C)	100	100	100
	低 分 子 材 料	(1)	(2)	(3)
	高 分 子 重 量 比 / 低 分 子	15	15	15
ゴ ム		NR RSS # 3	EPDM (1)	EPDM (2)
高 分 子 網 状 構 造 体 / ゴ ム の 重 量 比		1/1	2/1	1/1

(注)

\*分子構造

A：非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体の片末端に結晶性エチレンブロックが連結した熱可塑性ブロック共重合体。

B：非晶質エチレン-ブチレン共重合体の両末端に結晶性エチレンブロックが連結した熱可塑性ブロック共重合体。

\*低分子材料

(1)：ポリイソブチレン

(2)：パラフィン油

(3)：ナフテン油

\*ゴム

EPDM (1)：ノーデル1040

※EPDM (2)：JSR製EP33

【0033】実施例で得られたゴム組成物は、加工性が良好であると共に、しみだしが非常に少ない加硫ゴムであった。

【0034】これに対して、比較例で得られたゴム組成物は、加工性が不良であると共に、しみだしが非常に大きいものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる高分子網状構造体の構造を示す概略図である。

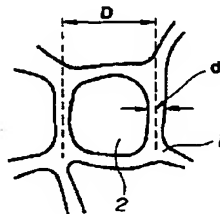
【符号の説明】

1 三次元連続網状構造

2 内部連通空間

※

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)